

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10246729  
 PUBLICATION DATE : 14-09-98

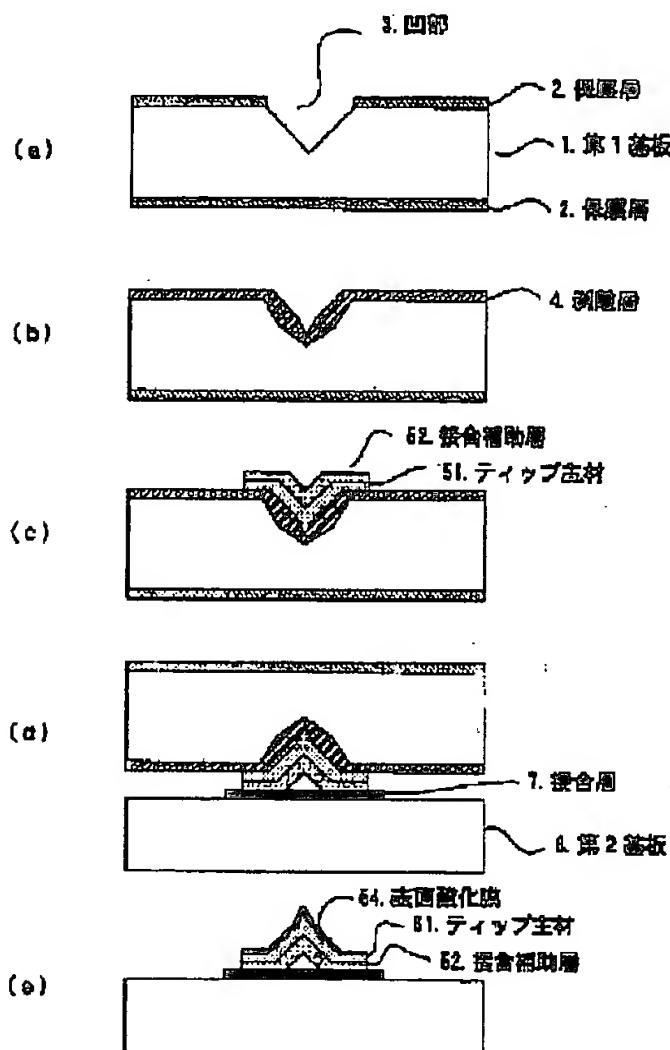
APPLICATION DATE : 04-03-97  
 APPLICATION NUMBER : 09065466

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : YAGI TAKAYUKI;

INT.CL. : G01N 37/00 G01B 21/30 G11B 9/00

TITLE : MINUTE TIP AND PROBE USING THE SAME FOR DETECTING MINUTE CURRENT OR MINUTE FORCE, AND THEIR MANUFACTURE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a minute tip of a uniform shape with less abrasion and good reproducibility, by forming the minute tip of a metal and forming a metallic oxide on a surface of the tip.

SOLUTION: A protecting layer 2 is formed on a silicon first substrate 1. A recessed part 3 is formed at a part of the protecting layer 2 by anisotropic etching. The protecting layer 2 is removed, and a separation layer 4 is formed. A tip chief material 51 of a minute tip 6 is formed of a conductive metal such as Al, Ti, Cr or the like in a film on the separation layer 4 including the recessed part 3. A bonding auxiliary layer 52 and a separation auxiliary layer 53 are formed of Au on the chief material 51. A bonding layer 7 is formed on a second substrate 8 or an elastic body formed on the second substrate. The minute tip 5 on the separation layer 4 is bonded to the bonding layer 7. The separation layer 4 and the minute tip 5 are separated, and the minute tip 5 is transferred onto the bonding layer 7. The separation auxiliary layer 53 is removed. The tip chief material 51 is heated in the atmosphere or an ambiance of oxygen, so that a surface of the tip chief material 51 is oxidized and a surface oxidation film 54 is formed. Accordingly to this method, a uniform shape of good reproducibility is obtained without requiring application of conductivity.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-246729

(43) 公開日 平成10年(1998)9月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 01 N 37/00

G 01 B 21/30  
G 11 B 9/00

識別記号

F I  
G 01 N 37/00  
G 01 B 21/30  
G 11 B 9/00

C  
G  
Z

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-65466

(22) 出願日 平成9年(1997)3月4日

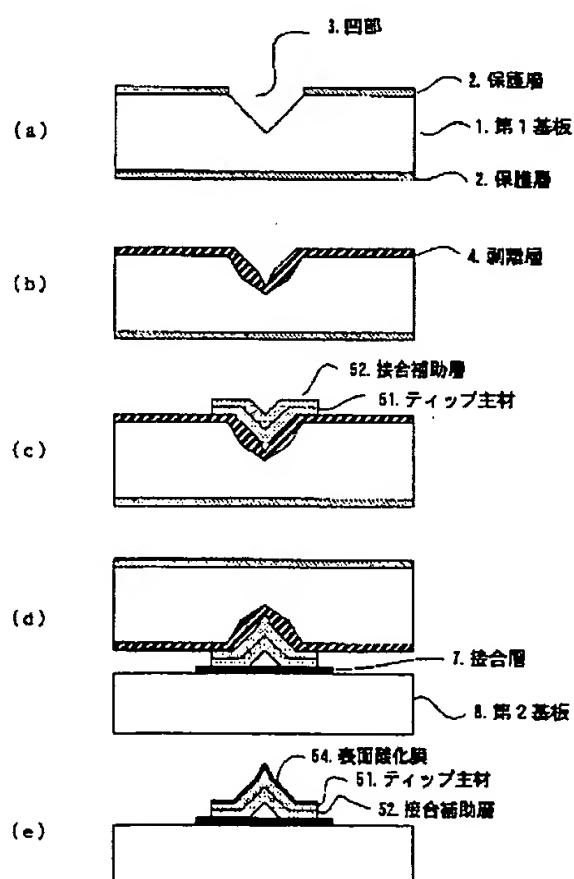
(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 島田 康弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 池田 勉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 八木 隆行  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 長尾 達也

(54) 【発明の名称】 微小ティップとこれを用いた微小電流または微小力検出用プローブ、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 走査型トンネル電流顕微鏡、あるいは微小な力を検出する原子間力顕微鏡に用いられる微小ティップ(探針)と該ティップを有するプローブ、及びこれらの製造方法。

【解決手段】 微小ティップが金属を主材とし、該微小ティップの表面に金属酸化物が形成されている微小ティップと、これを用いた微小電流または微小力検出用プローブを構成する。(a) 第1基板の表面に凹部を形成し、(b) 凹部を含む第1基板上に剥離層を形成し、(c) 凹部を含む剥離層上に金属が主材の微小ティップを形成し、(d) 第2基板上に接合層を形成し、(e) 第1基板の凹部を含む剥離層上の微小ティップを、第2基板上の接合層に接合し、(f) 剥離層と微小ティップの界面で剥離を行い、第2基板の接合層上に微小ティップを転写し、(g) 第2基板の接合層上に転写された微小ティップ表面を酸化する諸工程を有する微小ティップまたはプローブの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、該基板上に形成された金属よりなる接合層と、該接合層上に形成された微小ティップ部と、該微小ティップ部と接合層に開まれた中空の領域とを有する微小ティップにおいて、該微小ティップが金属を主材とし、該微小ティップの表面に金属酸化物が形成されていることを特徴とする微小ティップ。

【請求項2】前記ティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSn、ハフニウムHf、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の微小ティップ。

【請求項3】基板と、該基板上に形成された弾性体と、該弾性体上に形成された金属よりなる接合層と、該接合層上に、微小ティップ部と該微小ティップ部と該接合層に開まれた中空の領域とを有する微小電流または微小力検出用の微小ティップが設けられてなるプローブにおいて、該微小ティップが金属を主材とし、その表面に金属酸化物が形成されていることを特徴とするプローブ。

【請求項4】前記ティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSn、ハフニウムHf、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のプローブ。

【請求項5】微小ティップの製造方法であって、

- (a) 第1基板の表面に凹部を形成する工程と、
- (b) 前記凹部を含む第1基板上に剥離層を形成する工程と、
- (c) 前記凹部を含む剥離層上に金属が主材の微小ティップを形成する工程と、
- (d) 第2基板上に接合層を形成する工程と、
- (e) 前記第1基板の凹部を含む剥離層上の微小ティップを、前記第2基板上の接合層に接合する工程と、
- (f) 前記剥離層と微小ティップの界面で剥離を行い、前記第2基板の接合層上に微小ティップを転写する工程と、
- (g) 前記第2基板の接合層上に転写された微小ティップ表面を酸化する工程と、

を少なくとも有することを特徴とする微小ティップの製造方法。

【請求項6】前記ティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSn、ハフニウムHf、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴とする請求項5に記載の微小ティップの製造方法。

【請求項7】前記(c)の工程において、剥離層上に形

成されたティップ主材上に、確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成したことを特徴とする請求項5または請求項6に記載の微小ティップの製造方法。

【請求項8】前記(c)の工程において、剥離層上にティップ主材を形成する前に、確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成し、かつ前記(g)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴とする請求項5または請求項6に記載の微小ティップの製造方法。

【請求項9】前記(c)の工程において、剥離層上にティップ主材を形成する前に確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成すると共に、該剥離層上に形成されたティップ主材上に確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成し、かつ前記(g)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴とする請求項5または請求項6に記載の微小ティップの製造方法。

【請求項10】前記第1基板の表面に複数の該凹部を形成すると共に、前記第2基板上に複数の該微小ティップを形成することを特徴とする請求項5～請求項9のいずれか1項に記載の微小ティップの製造方法。

【請求項11】微小電流または微小力検出用プローブの製造方法であって、

- (a) 第1基板の表面に凹部を形成する工程と、
- (b) 前記凹部を含む第1基板上に剥離層を形成する工程と、
- (c) 前記凹部を含む剥離層上に微小ティップを形成する工程と、
- (d) 第2基板上に弾性体材料を形成する工程と、
- (e) 前記第2基板の弾性体材料上に接合層を形成する工程と、
- (f) 前記第1基板の凹部を含む剥離層上の微小ティップを、前記第2基板上の接合層に接合する工程と、
- (g) 前記剥離層と微小ティップの界面で剥離を行い、前記第2基板における弾性体材料の接合層上に微小ティップを転写する工程と、
- (h) 前記第2基板の一部を除去して弾性体材料から弾性体を形成する工程と、
- (i) 前記第2基板における弾性体の接合層上に転写された微小ティップ表面を酸化する工程と、

を少なくとも有することを特徴とするプローブの製造方法。

【請求項12】前記ティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSn、ハフニウムHf、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴とする請求項5に記載のプローブの製造方法。

【請求項13】前記(c)の工程において、剥離層上に形成されたティップ主材上に、確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成したことを特徴とする請

求項1.1または請求項1.2に記載のプローブの製造方法。

【請求項1.4】前記(c)の工程において、剥離層上にティップ主材を形成する前に、確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成し、かつ前記(i)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴とする請求項1.1または請求項1.2に記載のプローブの製造方法。

【請求項1.5】前記(c)の工程において、剥離層上にティップ主材を形成する前に確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成すると共に、該剥離層上に形成されたティップ主材上に確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成し、かつ前記(i)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴とする請求項1.1または請求項1.2に記載のプローブの製造方法。

【請求項1.6】前記第1基板の表面に複数の該凹部を形成すると共に、前記第2基板上に複数の該微小ティップを形成することを特徴とする請求項1.1～請求項1.5のいずれか1項に記載の微小ティップの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、走査型トンネル電流顕微鏡、あるいは微小な力を検出する原子間力顕微鏡等に用いられる微小ティップ(探針)と該ティップを有するプローブ、及びこれらの製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年において、導体の表面原子の電子構造を直接観察できる走査型トンネル顕微鏡(以下、STMと略す)が開発され(G. Binnig et al., Phys. Rev. Lett., 49, 57 (1982))、単結晶、非晶質を問わず実空間像を高い分解能をもって測定することができるようになった。しかも試料に電流による損傷を与えずに低電力で観測できる利点も有し、更に大気中でも動作し、種々の材料に対して用いることができるため、今後広範囲な応用が期待されている。かかるSTMは金属のティップと導電性物質間に電圧を加えて1 nm程度の距離まで近づけるとトンネル電流が流れることを利用している。この電流は両者の距離変化に非常に敏感であり、かつ指數関数的に変化するので、トンネル電流を一定に保つようにティップを走査することにより実空間の表面構造を原子オーダーの分解能で観察することができる。このSTMを用いた解析の対象物は導電性材料に限られていたが、導電性材料の表面に薄く形成された絶縁層の構造解析にも応用され始めている。更に、上述の装置、手段は微小電流を検知する方法を用いているため、媒体に損傷を与えることなく低電力で観測できる利点をも有する。また、大気中での作動も可能であるため、STMの手法を用いて、半導体あるいは高分子材料等の原子オーダー、分子オーダーの観

察評価、微細加工(比, E. Ehrichs, Proceedings of 4th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy Spectroscopy, "89, S16-3)、及び情報記録再生装置等のさまざまな分野への応用が研究されている。また、原子間力顕微鏡(以下、AFMと略す)によれば物質の表面に働く斥力、引力を検知するため導体、絶縁体を問わず試料表面の凹凸像が測定できる。このAFMには片持ち梁(カンチレバー)の自由端に微小ティップを形成したものが用いられている。さらに、AFMプローブの微小ティップに導電性を付与してAFMとSTMの機能を同時に併せ持つプローブが作製され、微小ティップと試料との間に電圧を印加して試料の導電性と形態に関する情報を同時に得たり、微小ティップと記録媒体を接触させて微小ティップと記録媒体の間に電圧を印加することにより記録媒体の導電性を変化させるメモリーの技術などが開発されている。

【0003】上記プローブに用いられる微小ティップの作製方法としては、図8(a)に示されるように、たとえば基板201上の薄膜層202を円形にバーニングし、それをマスクにして基板201をエッチングし、サイドエッチングを利用してティップ203を形成する方法(O. Wolter, et al., "Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy", J. Vac. Sci. Technol. B9 (2), Mar/Apr. 1991, pp1353-1357)、さらには図8(b)に示されるように、逆チーバーをつけたレジスト205のレジスト開口部206に基板204を回転させながら導電性材料207を斜めから蒸着し、リフトオフすることによりティップ208を形成するスピント(Spindt)等により提案された方法(C. A. Spindt, et al., "Physical properties of thin film fieldemission cathode with molybdenum cones" J. Appl. Phys., 47, 1976, pp5248-5263)等がある。また、半導体製造プロセス技術を使い単結晶シリコンを用いて異方性エッチングにより形成した微小ティップが知られている(米国特許第5,221,415号明細書)。この微小ティップの形成方法は、図9に示すように、まず二酸化シリコン510、512のマスクを被覆したシリコンウエハ514に異方性エッチングによりピット518を設け、二酸化シリコン510、512を除去し、次に全面に窒化シリコン層520、521を被覆してカンチレバー(片持ち梁)及び微小ティップとなるピラミッド状ピット522を形成し、カンチレバー形状にバーニングした後、裏面の窒化シリコン521を除去し、ソウカット534と

Cに層532を設けたガラス板530と塗化シリコン520を接合し、シリコンウエハ514をエッチング除去することによりマウンティングブロック540に転写された塗化シリコンからなるティップとプローブを作製するものである。

【0004】しかし、図8に示したような従来例のものにおいては、ティップを形成する際のシリコンのエッチング条件やレジストのパターニング条件及び導電性材料の蒸着条件等を一定にするには厳しいプロセス管理が必要となり、形成される複数の微小ティップの高さや先端曲率半径等の正確な形状を維持するのが難しい、という問題点があった。また、図8(a)や図9に示したようなプローブは、導電性を付与する場合、導電体材料を真空蒸着法やスパッタリング法によりコーティングすることになるが、導電体膜の粒塊が現れ、再現性良く粒塊の制御をすることが困難であるという問題点があった。このようなことから、シリコン基板を異方性エッチングした四部を有する雌型基板に金属材料を堆積し、パターニングし、これを任意の基板に転写する方法が開発された(特開平06-084455号公報)(図10参照)。この方法は、異方性エッチングにより先端の形状が再現性良くかつ鋭利に形成され、材料自体が導電性を有するため導電性材料を被覆する必要がなく、雌型基板をエッチング除去することなくティップを形成できる優れた技術である。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図10に示したプローブを用いた場合、以下のような課題を有していた。すなわち、ティップを試料に接触させ、試料に対して荷重を加えながら走査する場合、金属の先端を有する微小ティップは摩耗しやすく、また、特に、金属の試料に対して金属の微小ティップを接触させた場合の摩耗が大きく、たとえば清浄なAu表面をPtよりなる微小ティップで観察する場合、荷重が $1 \times 10^{-10}$ N以下であっても接触走査により摩耗が起こるという問題が生じる。さらに、ティップと試料(記録媒体)との間に高い電圧を印加する場合、金属の先端を有する微小ティップは電界や熱の影響により変形しやすいという課題を有していた。

【0006】そこで、本発明は、上記した図8、9、10に示すような従来技術の有する課題を解決し、導電性材料のスパッタリング等による導電性付与の必要がなく、微小ティップを試料に接触させて荷重走査した場合に摩耗が小さく、高い電圧印加に対して微小ティップ先端が変形せず、再現性の良い均一な形状が得られ、先端が鋭利に形成でき、ティップの複数化(マルチ化)が容易となる微小ティップとこれを用いた微小電流または微小力検出用プローブ、及びこれらの製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、微小ティップとこれを用いた微小電流または微小力検出用プローブ、及びこれらの製造方法を、つぎのように構成したことを特徴とするものである。すなわち、本発明の微小ティップは、基板と、該基板上に形成された金属よりなる接合層と、該接合層上に形成された微小ティップ部と、該微小ティップ部と接合層に開まれた中空の領域とを有する微小ティップにおいて、該微小ティップが金属を主材とし、該微小ティップの表面に金属酸化物が形成されていることを特徴としている。また、本発明のプローブは、基板と、該基板上に形成された弾性体と、該弾性体上に形成された金属よりなる接合層と、該接合層上に、微小ティップ部と該微小ティップ部と該接合層に開まれた中空の領域とを有する微小電流または微小力検出用の微小ティップが設けられてなるプローブにおいて、該微小ティップが金属を主材とし、その表面に金属酸化物が形成されていることを特徴としている。そして、これらの本発明においては、そのティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSr、ハフニウムHf、タンタルTa、タンクステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴としている。また、本発明の微小ティップの製造方法は、(a)第1基板の表面に四部を形成する工程と、(b)前記四部を含む第1基板上に剥離層を形成する工程と、(c)前記四部を含む剥離層上に金属が主材の微小ティップを形成する工程と、(d)第2基板上に接合層を形成する工程と、(e)前記第1基板の四部を含む剥離層上の微小ティップを、前記第2基板上の接合層に接合する工程と、(f)前記剥離層と微小ティップの界面で剥離を行い、前記第2基板の接合層上に微小ティップを転写する工程と、(g)前記第2基板の接合層上に転写された微小ティップ表面を酸化する工程と、を少なくとも有することを特徴としている。また、本発明のプローブの製造方法における前記(c)の工程の一つの形態は、剥離層上に形成されたティップ主材上に、確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成したことを特徴としている。また、本発明の微小ティップの製造方法における前記(c)の工程の他の形態は、剥離層上にティップ主材を形成する前に、確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成し、かつ前記(g)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴としている。また、本発明の微小ティップの製造方法における前記(c)の工程のさらに他の形態は、剥離層上にティップ主材を形成する前に確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成すると共に、該剥離層上に形成されたティップ主材上に確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成し、かつ前記(g)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴としている。また、

本発明の微小ティップの製造方法の他の形態は、前記第1基板の表面に複数の該凹部を形成すると共に、前記第2基板上に複数の該微小ティップを形成することを特徴としている。また、本発明の微小電流または微小力検出用プローブの製造方法は、(a)第1基板の表面に凹部を形成する工程と、(b)前記凹部を含む第1基板上に剥離層を形成する工程と、(c)前記凹部を含む剥離層上に微小ティップを形成する工程と、(d)第2基板上に弹性体材料を形成する工程と、(e)前記第2基板の弹性体材料上に接合層を形成する工程と、(f)前記第1基板の凹部を含む剥離層上の微小ティップを、前記第2基板上の接合層に接合する工程と、(g)前記剥離層と微小ティップの界面で剥離を行い、前記第2基板における弹性体材料の接合層上に微小ティップを転写する工程と、(h)前記第2基板の一部を除去して弹性体材料から弹性体を形成する工程と、(i)前記第2基板における弹性体の接合層上に転写された微小ティップ表面を酸化する工程と、を少なくとも有することを特徴としている。また、本発明のプローブの製造方法における前記(c)の工程の一つの形態は、剥離層上に形成されたティップ主材上に、確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成したことを特徴としている。また、本発明のプローブの製造方法における前記(c)の工程の他の形態は、剥離層上にティップ主材を形成する前に確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成し、かつ前記(i)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴としている。また、本発明のプローブの製造方法における前記(c)の工程のさらに他の形態は、剥離層上にティップ主材を形成する前に確実に微小ティップを剥離するために剥離補助層を形成すると共に、該剥離層上に形成されたティップ主材上に確実に微小ティップを圧着するために接合補助層を形成し、かつ前記(i)の工程の前に前記剥離補助層を除去することを特徴としている。また、本発明のプローブの製造方法の他の形態は、前記第1基板の表面に複数の該凹部を形成すると共に、前記第2基板上に複数の該微小ティップを形成することを特徴としている。そして、本発明のこれらの微小ティップの製造方法またはプローブの製造方法においては、そのティップは、その主材である金属がアルミニウムAl、チタンTi、バナジウムV、クロムCr、ニッケルNi、ジルコニウムZr、ニオブNb、モリブデンMo、スズSn、ハフニウムHf、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe、のいずれかであることを特徴としている。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、上記したとおり、基板あるいは弹性体上に形成された接合層、該接合層上に形成されたティップ、及び該接合層と該ティップとに囲まれた中空の領域、を有する微小電流検出用または微小力検出用のプローブであり、該微小ティップ主材が金属

で、かつ、その表面が金属酸化膜であることを特徴とするものであって、これにより前述した本発明の課題を達成することができるものであるが、以下に、その製造方法の詳細を図に基づいて説明する。図1はその製造工程を示す断面図である。第一に、シリコンよりなる第1基板1の表面に凹部3を形成する。これには、まず第1基板1に保護層2を形成し、次に、保護層2の所望の箇所を、フォトリソグラフィとエッチングによりバターニングしてシリコンの一部を露出させ、次に、結晶軸異方性エッチング等を用いてシリコンをエッチングして凹部3を形成する方法が用いられる。保護層2としては二酸化シリコンや塗化シリコンを用いることができる。シリコンのエッチングにはティップ先端部を鋭利に形成できる結晶軸異方性エッチングを用いることが好ましい。エッチング液に水酸化カリウム水溶液等を用いることにより(111)面と等価な4つの面で囲まれた逆ピラミッド状の凹部3を形成することができる(図1(a)参照)。

【0009】第二に、第1基板1表面の保護層2を除去し、剥離層4を形成する。この剥離層4形成後の工程で、剥離層4上に微小ティップ5材料を成膜した後、微小ティップ5を剥離層4から剥離するため、微小ティップ5材料が剥離しやすい剥離層4材料を選択する必要がある。すなわち、剥離層4の材料はティップ5材料との反応性・密着性が小さいことが必要である。特に、第1基板1にシリコンを用いる場合は、熱酸化炉をもちいてシリコン表面を熱酸化することにより再現性・制御性良く容易に二酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)よりなる剥離層4を得ることができ、また、第1基板凹部を尖鋭化することが可能である。

【0010】第三に、前記凹部を含む剥離層4上に微小ティップ5を形成する。微小ティップ5材料の成膜には既知の薄膜作製技術である真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。成膜後既知のフォトリソグラフィーの手法を用いて微小ティップ5材料をバターニングし、微小ティップ部とする(図1(c)参照)。微小ティップ5の構成および材料は目的に応じて選択される。本発明の場合、試料や記録媒体に対して電圧を印加でき、かつ、接触走査や高電圧印加に対して微小ティップ5先端の変形が起こりにくい構成及び材料を選択する必要がある。すなわち本発明においてはティップ主材5.1は導電性を有する金属であり、かつ、ティップの最表面は表面酸化膜5.4である。表面酸化が容易でかつ表面酸化により硬い安定な酸化物を形成する金属としてはアルミニウムAl、チタンTi、クロムCr、ニッケルNi、スズSn、タンタルTa、タングステンW、レニウムRe等をあげることができる。また酸化膜の導電性は絶縁体、半導体、導体と異なり、目的に応じて材料が選択される。しかし、これらの金属は比較的剥離層4との接着力が大きく、後に述べる圧着工程において剥離しにくい性

質がある。そこで、本発明においては微小ティップ形成プロセスにおいて接合補助層52および/または剥離補助層53を設けることを特徴とする。すなわち、接合補助層52はティップ主材を堆積した後、ティップ主材上に形成するものである。接合補助層52は、接合層7とティップ主材との中間層であり、これら2層との密着力に優れることにより、確実に微小ティップの圧着を行うものである。また、剥離補助層53はティップ主材を形成する前に、剥離層4上に形成されるものである。剥離補助層53は、ティップ主材51と剥離層4との中間層であり、これらのうちいずれかとの剥離性に優れることにより、確実に微小ティップの剥離を行うものである。剥離補助層53の材料としては剥離層4との反応性の小さい材料が望ましい。接合補助層52の材料としては、圧着における接合層7との密着性の大きい材料が望ましい。剥離補助層53、接合補助層52のいずれもAuが優れている。

【0011】第四に、第2基板8または第2基板8上に形成されたカンチレバー等の弾性体9上に接合層7を形成する。第2基板8および弾性体9は接合層7を介して微小ティップ5を支持する部材である。接合層7は圧力によりティップを接合するためのものであり、微小ティップ5と接合層7に金属を用いれば、圧力で互いに変形することにより金属結合を得ることができる。そこで、材料としては金属、特にAu、Ptのような延性・展性に富んだ金属性が望ましい。なお、微小電流を取り出すための配線10は、接合層7と同一材料で同一層に形成しても良い。また、微小ティップを弾性体の先端に配置することにより、AFMプローブとして使用することが可能である。弾性体としては、カンチレバー(片持ち梁)や薄膜平板を2つのねじり梁で支持したトーションレバー等が考えられる。弾性体の材料としては機械特性にすぐれ、かつ、薄膜にしたときの残留応力が小さいものが良い。弾性体はまたアクチュエータの機能を有していてもよい。

【0012】第五に、前記凹部3を含む剥離層4上の微小ティップ5材料を接合層7に接合する。これには、それぞれの基板を真空チャック等により保持できるアライメント装置を用い、第1基板1上の微小ティップ5と第2基板8上の接合層7とを位置合わせて対向・接触させ、更に荷重を加えることにより微小ティップ5と接合層7の接合(圧着)を行う(図1(d)参照)。

【0013】第六に、前記剥離層4と微小ティップ5材料の界面で剥離を行い接合層7上に微小ティップ5材料を転写する。すなわち、第1基板1と第2基板8を引き離すことにより、剥離層4と微小ティップ5との界面で剥離させる。第七に、剥離補助層53を除去する。これは、エッティングにより剥離層全体を除去する方法と、微小ティップ先端を試料表面に接触させて電圧あるいは荷重走査等の方法により先端部の剥離補助層のみを除去す

る方法がある。第八に、ティップ主材の表面を酸化する(図1(c)参照)。これは通常大気中または酸素雰囲気中で加熱する方法を用いる。この方法により薄い酸化膜を制御良く確実に形成できる。たとえばスパッタリング法等により表面に酸化膜を堆積する場合はティップ先端形状がスパッタ粒子の形状に支配されるため、第1基板の熱酸化により尖鋭化されたティップ先端形状を保存することができないが、この方法により第1基板凹部の形状をほぼそのまま微小ティップ先端形状とすることができます。また、化学変化に対して安定であり、融点が高く、摩耗しにくいという特長を有する。また、過剰な電流がティップと媒体の間に流れるのを抑制する効果もある。また、一部の金属には酸化膜との接合により整流特性を有するものがあり、これを利用することにより逆バイアスでの過電流を防止し、順バイアスでの微弱電流検出に有利なプローブを提供することができる。

#### 【0014】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【実施例1】実施例1は、本発明の第一態様であるSTM用プローブ及びその製造方法を構成したものである。図2にプローブの構成を示す。基板上に形成された接合層7上に微小ティップ5が接合されている。また、配線10が接合層7に接続されている。図1は本実施例のプローブの製造工程を示す断面図である。以下、この図に従い製造方法を説明する。まず、面方位(100)の単結晶シリコンウエハを第1基板1として用意した。次に、保護層2としてシリコン熱酸化膜を100nm形成した。次に、保護層2の所望の箇所を、フォトリソグラフィとエッティングによりバーニングし、4μm平方のシリコンを露出した。次に、水酸化カリウム水溶液を用いた結晶軸異方性エッティングによりバーニング部のシリコンをエッティングした。なお、エッティング条件は、濃度30%の水酸化カリウム水溶液を用い、液温90°C、エッティング時間は10分とした。このとき(111)面と等価な4つの面で囲まれた深さ約3μmの逆ピラミッド状の凹部3が形成された(図1(a)参照)。

【0015】次に、保護層2である熱酸化膜をフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液(HF:NH<sub>4</sub>F=1:5)で除去した。次に、120°Cに加熱した硫酸と過酸化水素水の混合液、及び、2%フッ酸水溶液を用いて第1基板1の洗浄を行った。次に、酸化炉をもつて第1基板1を酸素及び水素雰囲気中で1000°Cに加熱し、剥離層4である二酸化シリコンを400nm堆積した(図1(b)参照)。次に、微小ティップ5となる部分を作製する。まず、ティップ主材51としてレニウムReをスパッタリング法により100nm堆積した。次に接合補助層52として金Auをスパッタリング法により200nm堆積した。次に、ティップ主材51および接合補助層52をフォトリソグラフィおよびSF<sub>6</sub>ガスとBCl<sub>3</sub>ガスを用いたドライエッティングによりバーニ

ニングし、微小ティップ5を形成した。

【0016】次に第2基板8として表面酸化膜を形成したシリコン基板を用意し、この表面にクロムCrを5.0 nm、Auを3.00 nm真空蒸着法により、成膜しフォトリソグラフィとエッティングによりパターン形成を行い、接合層7及び配線10とした。次に、第1基板1上の微小ティップ5と第2基板8上の接合層7とを位置合わせして対向・接触させ、更に荷重を加えることにより微小ティップ5と接合層7の接合(圧着)を行った(図1 (d) 参照)。次に、第1基板1と第2基板8を引き離すことにより、剥離層4と微小ティップ5との界面で剥離させた。このとき、基板表面からのティップの高さは約3.0 nmであった。また、ティップ先端の曲率半径は約3.0 nmであった。次に、ティップを酸素雰囲気中200°Cでアニールし、ティップ表面に酸化レニウム層を形成することにより表面酸化膜5.4とした(図1 (e) 参照)。

【0017】図3は本実施例の微小ティップを適用したSTM装置のブロック図を示す。図3において、微小ティップ5と試料1.1との間にバイアス電圧を印加し、この間を流れるトンネル電流Iもを検出し、Iもが一定となるようにフィードバックをかけ、XYZ駆動ピエゾ素子1.2のZ方向を駆動しティップ5と試料1.1との間隔を一定に保っている。更に、XYZ駆動ピエゾ素子1.2のXYを駆動することにより試料の2次元像であるSTM像が観察される。この装置を用いて本実施例による微小ティップを試料面内に走査しながら10V3μsのパルス電圧を10万回印加した後に、先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、この時形成された導電性変化による記録ビットの形状の、パルス印加の回数による変化は認められなかった。これを白金Ptよりなる表面を有するティップにてパルス印加を同様に行った実験と比較すると、Ptの場合には先端形状に明らかな変化が認められる。また、記録ビットの形状は回数に伴う変化が認められた。

【0018】実施例21実施例2は、本発明による第2態様であるAFM/STM用カンチレバー型プローブ及びその製造方法を構成したものである。図5はプローブの構成を示す。カンチレバー9上に形成された接合層7上に微小ティップ5が接合されている。図4は本実施例のプローブの製造工程を示す断面図である。以下、この図に従い製造方法を説明する。まず、面方位(100)の単結晶シリコンウエハを第1基板1として用意した。次に、保護層2としてシリコン熱酸化膜を10.0 nm形成した。次に、保護層2の所望の箇所を、フォトリソグラフィとエッティングによりバーニングし、4.0 nm平方のシリコシを露出した。次に、水酸化カリウム水溶液を用いた結晶軸異方性エッティングによりバーニング部のシリコンをエッティングした。なお、エッティング条件は、濃度3.0%の水酸化カリウム水溶液を用、液温90

°C、エッティング時間は10分とした。このとき(111)面と等価な4つの面で囲まれた深さ約3.0 nmの逆ピラミッド状の凹部3が形成された(図4 (a) 参照)。

【0019】次に、保護層2である熱酸化膜をフッ酸とフッ化アンモニウムの混合水溶液(HF:NH<sub>4</sub>F=1:5)で除去した。次に、120°Cに加熱した硫酸と過酸化水素水の混合液、及び、2%フッ酸水溶液を用いて第1基板1の洗浄を行った。次に、熱酸化炉をもちいて第1基板1を酸素及び水素雰囲気中で1000°Cに加熱し、剥離層4である二酸化シリコンを4.00 nm堆積した(図4 (b) 参照)。次に、微小ティップ5となる部分を作製する。まず、ティップ主材5.1としてレニウムReをスバッタリング法により1.00 nm堆積した。次に接合補助層5.2として金Auをスバッタリング法により2.00 nm堆積した。次に、ティップ主材5.1および接合補助層5.2をフォトリソグラフィおよびSF<sub>6</sub>ガスとBCl<sub>3</sub>ガスを用いたドライエッティングによりバーニングし、微小ティップ5を形成した。

【0020】次に第2基板8として単結晶シリコン基板を用意し、第2基板8両面に二酸化シリコン1.3を0.3 nm、窒化シリコン1.4を0.5 nm成膜した。次に表面の窒化シリコン1.4をフォトリソグラフィとエッティングによりカンチレバー9(片持ち梁)の形状にバーニングした。このとき、カンチレバーの寸法は幅5.0 nm、長さ3.00 nmとした。次に、裏面の窒化シリコン1.4及び二酸化シリコン1.3を同様にエッティングマスク形状にバーニングした。次に、チタンTiを3 nm、金Auを5.0 nm成膜し、フォトリソグラフィとエッティングによりパターン形成を行い、カンチレバー上に接合層7及び配線10を形成した。次に、第1基板1上の微小ティップ5と第2基板8上の接合層7とを位置合わせて対向・接触させ、更に荷重を加えることにより微小ティップ5と接合層7の接合(圧着)を行った(図4 (d) 参照)。次に、第1基板1と第2基板8を引き離すことにより、剥離層4と微小ティップ5との界面で剥離させた(図4 (e) 参照)。次に、表面保護層1.5としてポリイミド層をスピンドルにより塗布し、ベークして形成した。次に、裏面の窒化シリコン1.4をエッティングマスクにして、90°Cに加熱した3.0%水酸化カリウム水溶液により裏面からシリコン基板8のエッティングを行った。次に、フッ酸とフッ化アンモニウム混合水溶液により二酸化シリコン層1.3を除去した。最後に、酸素プラズマを用いて表面保護層を除去してカンチレバー型プローブを形成した。次に、ティップを酸素雰囲気中200°Cでアニールすることによりティップ表面に酸化レニウム層を形成することにより表面酸化膜5.4とした(図4 (f) 参照)。ティップ先端の曲率半径は約3.0 nmであった。

【0021】本実施例のプローブを用いた光てこ方式のAFM/STM装置のブロック図を図6に示す。AFM

STM装置はカンチレバー9と接合層7と接合層7に接合した微小ティップ5からなるプローブと、レーザー光6.1と、カンチレバー自由端の接合層裏面にレーザー光を集光するためのレンズ6.2とカンチレバーのたわみ変位による光の反射角の変化を検出するポジションセンサー6.3と、ポジションセンサーからの信号により変位検出を行う変位検出回路6.6と、XYZ軸駆動ピエゾ素子6.5と、XYZ軸駆動ピエゾ素子をXYZ方向に駆動するためのXYZ駆動用ドライバー6.7とからなる。また、微小ティップ5と試料6.4との間に電圧印加回路6.8により電圧を印加し、この間を流れる微小電流Iもを電流検出回路6.9により検出する。この装置を用いて、XYZ駆動ピエゾ素子1.2のXYを駆動しながら変位検出と電流検出を行うことにより試料の凹凸と導電性の2次元像を同時に得ることができる。このAFM-STM装置を用い、電極上に成膜したポリイミドLB膜からなる試料6.4にプローブを接近させた後に、バイアス電圧を印加しながらXYZ軸駆動ピエゾ素子6.5のXY方向を駆動することにより試料表面の凹凸と導電性を観察することができた。また、この時 $5 \times 10^{-8}$ Nの荷重を加えて $2 \mu\text{m}^2$ のエリアで走査周波数10Hzのラスタスキャンを繰り返した後に先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。これを白金Ptよりなる表面を有するティップによる同様の実験と比較すると、Ptの場合には先端に摩耗の跡が認められた。また、上記の荷重を加えて微小ティップを試料面内に走査しながら10V3msのパルス電圧を10万回印加した後に、先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、この時形成された導電性変化による記録ビットの形状の、パルス印加の回数による変化は認められなかった。これを白金Ptよりなる表面を有するティップにてパルス印加を同様に行なった実験と比較すると、Ptの場合には先端形状に明らかな変化が認められる。また、記録ビットの形状は回数に伴う変化が認められた。

【0022】【実施例3】実施例3は、本発明によるAFM-STM用プローブの実施例2とは別の構成であり、またその製造方法である。プローブの構成は実施例2と同一であり、プローブの製造工程も図7に示されるものと同一である。実施例3と異なる部分は以下の部分である。第1に、微小ティップ5となる部分を作製する工程において、まず、剥離補助層5.3としてAuをスパッタリング法により30nm成膜し、次にティップ主材5.1としてチタンTiをスパッタリング法により100nm堆積し、次に接合補助層5.2として金Auをスパッタリング法により200nm堆積した。次に、剥離補助層5.3・ティップ主材5.1および接合補助層5.2をフォトリソグラフィおよびSF<sub>6</sub>ガスとBCl<sub>3</sub>ガスを用いたドライエッティングによりバターニングし、微小ティップ5を形成した(図7(c)参照)。第2に、圧着・剥離工程の後、Auよりなる剥離補助層5.3をヨウ素とヨウ化カリウムの混合水溶液によりエッティング除去した(図7(e))。第3に、表面酸化の工程において、ティップを大気中300°Cで10分間加熱することにより酸化チタン層よりなる表面酸化膜5.4を形成した(図7(f)参照)。

【0023】上記製造方法によりWO<sub>3</sub>/W/Auよりなる微小ティップを有するAFM-STMプローブを提供することができた。本実施例のプローブを用いて図6と同様のAFM-STM装置を作製した。このAFM-STM装置を用い、電極上に成膜したポリイミドLB膜からなる試料6.4にプローブを接近させた後に、バイアス電圧を印加しながらXYZ軸駆動ピエゾ素子6.5のXY方向を駆動することにより試料表面の凹凸と導電性を観察することができた。また、この時 $5 \times 10^{-8}$ Nの荷重を加えて $2 \mu\text{m}^2$ のエリアで走査周波数10Hzのラスタスキャンを繰り返した後に先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、上記の荷重を加えて微小ティップを試料面内に走査しながら10V3msのパルス電圧を10万回印加した後に、先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、この時形成された導電性変化による記録ビットの形状の、パルス印加の回数による変化は認められなかった。

【0024】【実施例4】実施例4は本発明によるAFM-STM用プローブの実施例2および3とは別の構成であり、またその製造方法である。プローブの構成は実施例2および3と同一であり、プローブの製造工程も図7で示されるものと同一である。実施例3と異なる部分は以下の部分である。第1に、微小ティップ5となる部分を作製する工程において、まず、剥離補助層5.3としてAuをスパッタリング法により30nm成膜し、次にティップ主材5.1としてチタンTiをスパッタリング法により100nm堆積し、次に接合補助層5.2として金Auをスパッタリング法により200nm堆積した。次に、剥離補助層5.3・ティップ主材5.1および接合補助層5.2をフォトリソグラフィおよびCF<sub>4</sub>ガスとBCl<sub>3</sub>ガスを用いたドライエッティングによりバターニングし、微小ティップ5を形成した(図7(c)参照)。第2に、圧着・剥離工程の後、Auよりなる剥離補助層5.3をヨウ素とヨウ化カリウムの混合水溶液によりエッティング除去した(図7(e))。第3に、表面酸化の工程において、ティップを大気中300°Cで10分間加熱することにより酸化チタン層よりなる表面酸化膜5.4を形成した(図7(f)参照)。

【0025】上記製造方法によりTiO<sub>2</sub>-Ti/Auよりなる微小ティップを有するAFM-STMプローブを提供することができた。

【0026】本実施例のプローブを用いて図6と同様のAFM-STM装置を作製した。本実施例のプローブを情報の記録再生に用いる際に、TiO<sub>2</sub>-Ti接合の整

流性を利用することができる。まず情報記録時には微小ティップと記録媒体の間に逆方向極性のパルス電圧を印加することにより記録ビット形成時に過剰な電流が流れるのを防止できる。また、情報再生時には順方向バイアス電圧による電流を観察することにより微弱な電流を検知できる。このAFM-STM装置を用い、電極上に成膜したポリイミド・B膜からなる試料6-4にプローブを接近させた後に、バイアス電圧を印加しながらXYZ軸駆動ピエゾ素子6-5のXY方向を駆動することにより試料表面の凹凸と導電性を観察することができた。また、この時うへ10<sup>-3</sup>Nの荷重を加えて2μm<sup>2</sup>のエリアで走査周波数10Hzのラスタスキャンを繰り返した後に先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、上記の荷重を加えて微小ティップを試料面内に走査しながら10V 3μsの逆方向極性のパルス電圧を10万回印加した後に、先端形状を観察したところ、形状の変化は認められなかった。また、この時形成された導電性変化による記録ビットを順方向バイアスにより観察したところ、パルス印加の回数によるビットの変化は認められなかった。

#### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、微小ティップとしてスパッタリング等による導電性付与の必要がなく、再現性の良い均一な形状が得られ、かつ第1基板凹部の尖鋭化された形状をほぼそのまま微小ティップ先端形状とすることができるために先端を鋭利に形成でき、ティップの複数化（マルチ化）が容易な微小ティップまたはプローブの製造方法を提供することができる。また、本発明により、化学的に安定であり、微小ティップを試料に接触させて走査した場合の摩耗が小さく、高い電圧印加に対して微小ティップ先端が変形しにくく、過剰な電流がティップと媒体の間に流れるのを抑制する効果を有する微小ティップまたはプローブを提供することができ、また、逆バイアス電圧印加時に過剰な電流を抑制し順バイアス印加時に微弱な電流を検知できる整流特性を有するプローブを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1によるプローブの製造方法を示す図である。

【図2】実施例1によるプローブを示す図である。

【図3】実施例1によるプローブを用いたSTM装置のブロック図である。

【図4】実施例2によるプローブの製造方法を示す図である。

【図5】実施例2によるプローブを示す図である。

【図6】実施例2によるプローブを用いたAFM装置のブロック図である。

【図7】実施例3によるプローブの製造方法を示す図である。

【図8】従来例の微小ティップの製造工程断面図である。

る。

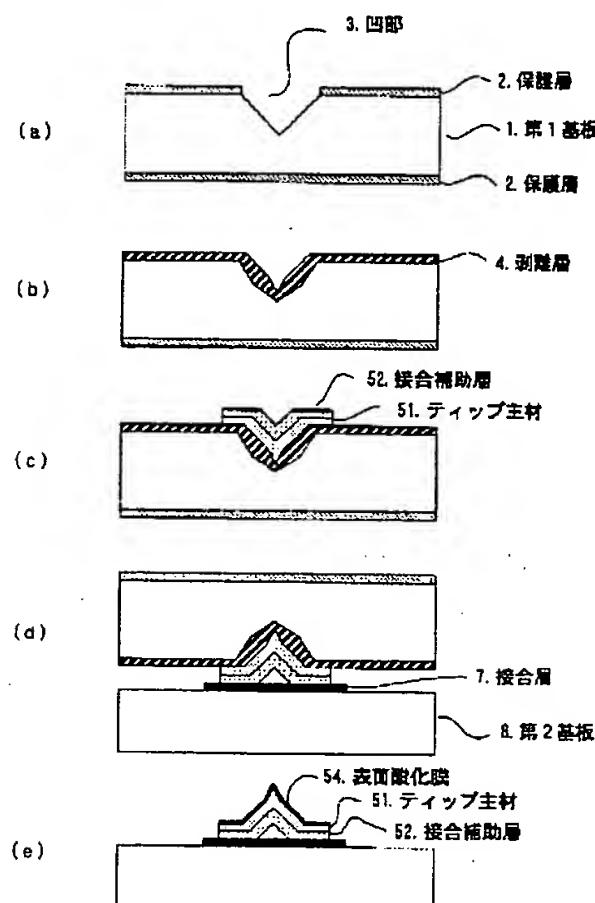
【図9】従来例の微小ティップの製造方法の主要工程を示す断面図である。

【図10】従来例の微小ティップの製造工程断面図である。

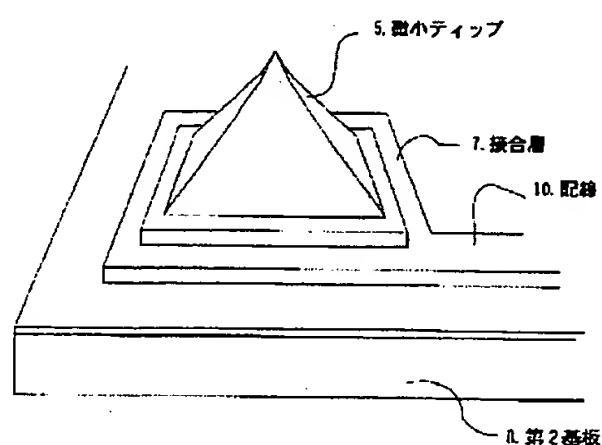
#### 【符号の説明】

- 1：第1基板
- 2：保護層
- 3：凹部
- 4：剥離層
- 5：微小ティップ
- 7：接合層
- 8：第2基板
- 9：弾性体（カンチレバー）
- 10：配線
- 11：試料
- 12：XYZ軸駆動ピエゾ素子
- 13：二酸化シリコン
- 14：塗化シリコン
- 15：表面保護層
- 51：ティップ主材
- 52：接合補助層
- 53：剥離補助層
- 54：表面酸化膜
- 61：レーザー光
- 62：レンズ
- 63：ポジションセンサ
- 64：試料
- 65：XYZ軸駆動ピエゾ素子
- 66：変位検出回路
- 67：XYZ駆動用ドライバー
- 68：電圧印加回路
- 69：電流検出回路
- 201：基板
- 202：薄膜層
- 203：ティップ
- 204：基板
- 205：レジスト
- 206：レジスト開口部
- 207：導電性材料
- 208：ティップ
- 510、512：二酸化シリコン
- 514：シリコンウエハ
- 518：ビット
- 520、521：塗化シリコン
- 522：ピラミッド状ビット
- 532：C<sub>x</sub>層
- 534：ソウカット
- 540：マウンティングブロック
- 542：金属膜

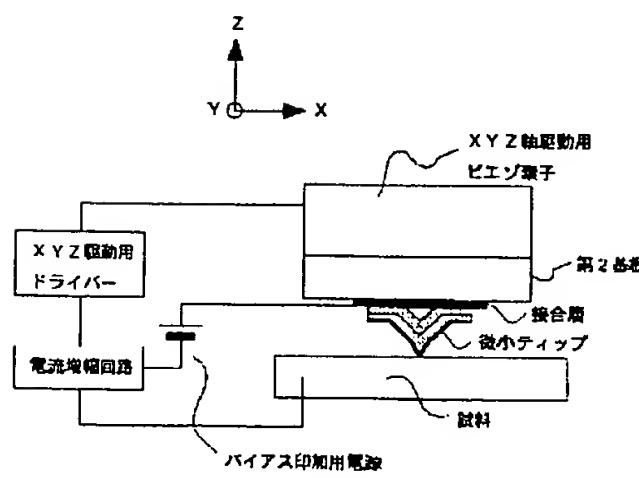
【図1】



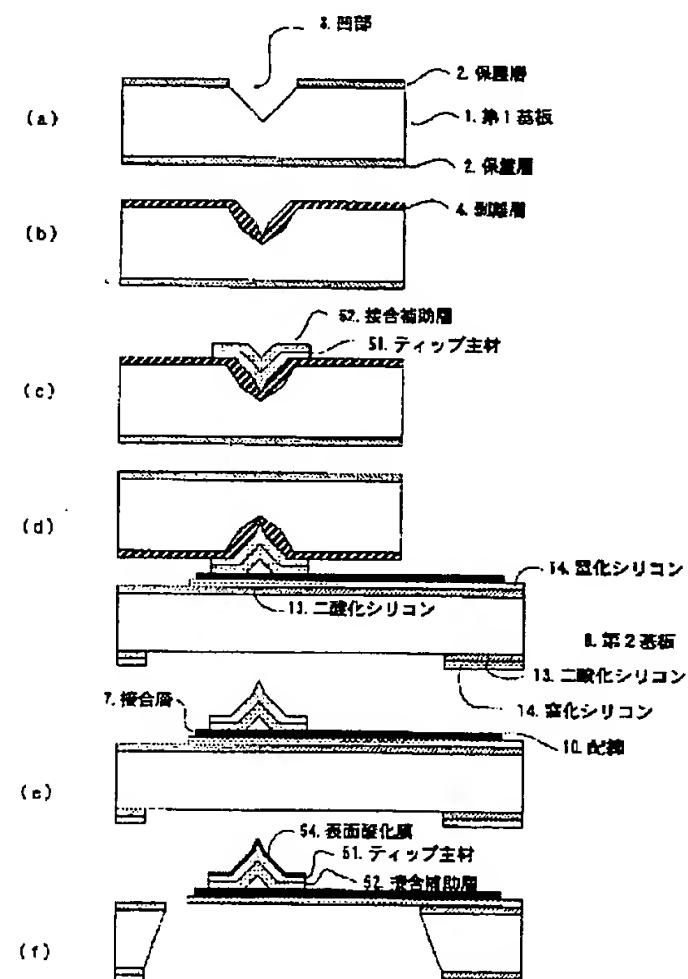
【図2】



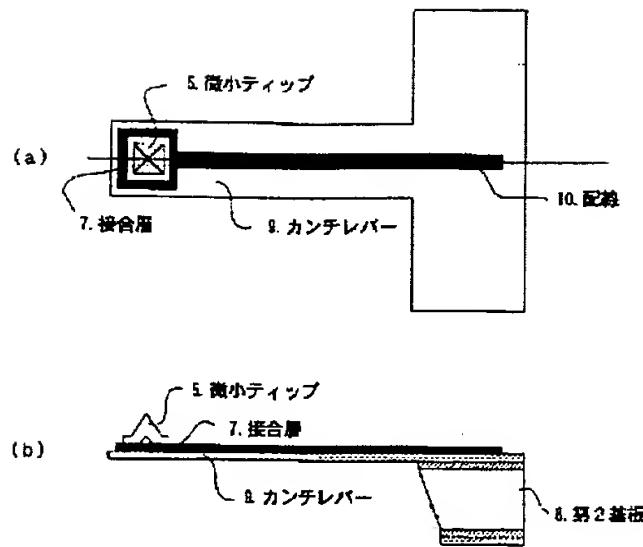
【図3】



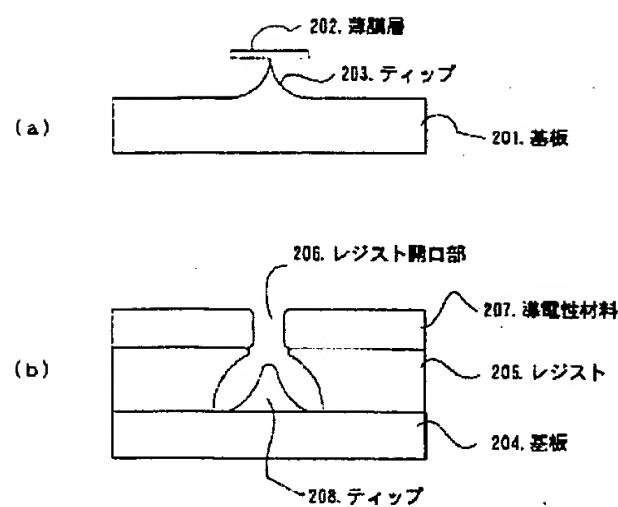
【図4】



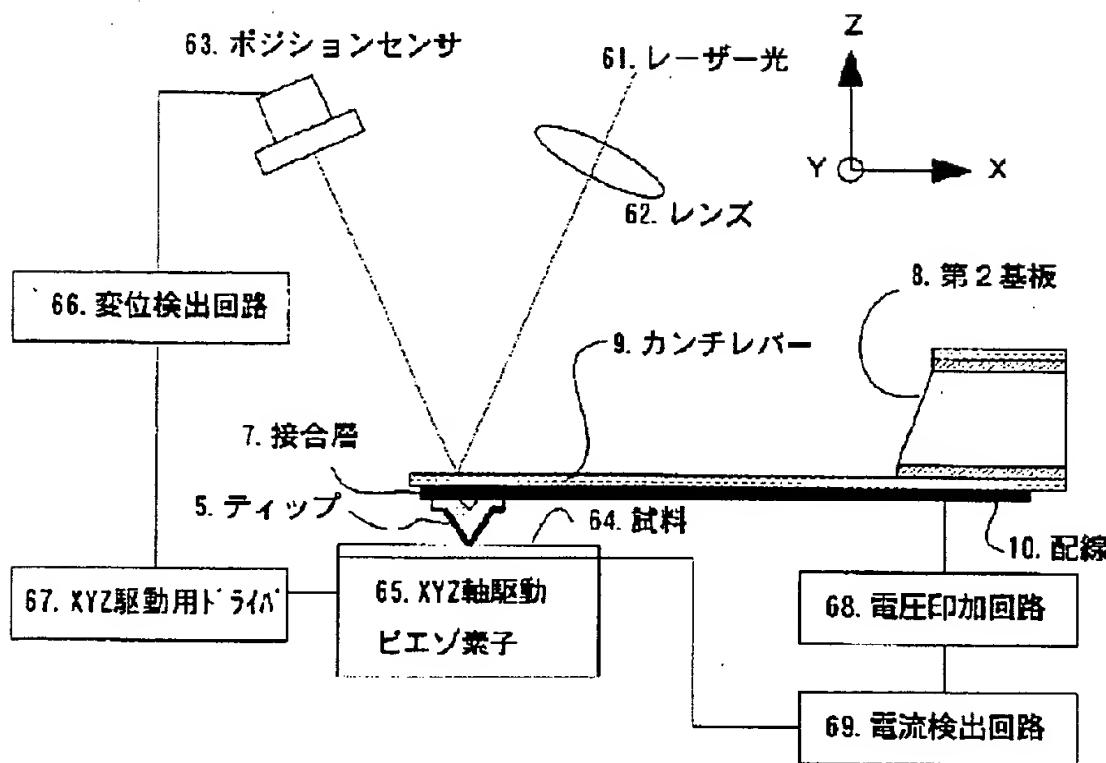
【図5】



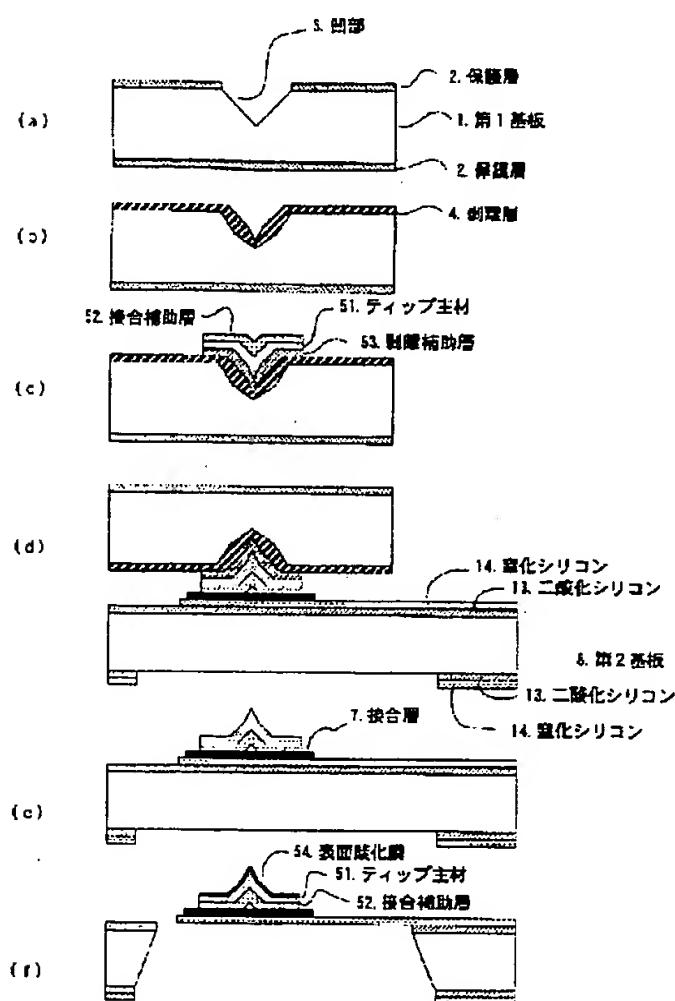
【図8】



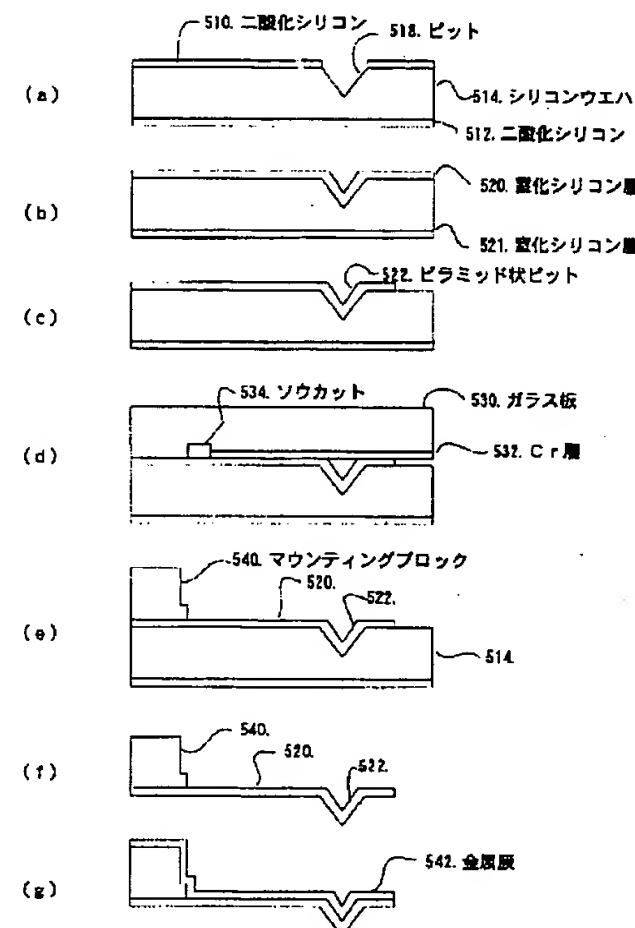
【図6】



【図7】



【図9】



【図10】

